

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-64189

(P2005-64189A)

(43) 公開日 平成17年3月10日(2005.3.10)

| | | |
|----------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
| H 0 1 L 33/00 | H 0 1 L 33/00 | 4 H 0 0 1 |
| C 0 9 K 11/00 | C 0 9 K 11/00 | 5 F 0 4 1 |
| C 0 9 K 11/08 | C 0 9 K 11/08 | 5 F 0 7 3 |
| C 0 9 K 11/62 | C 0 9 K 11/62 | C P C |
| C 0 9 K 11/63 | C 0 9 K 11/63 | |

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2003-291608 (P2003-291608) | (71) 出願人 | 000005968 |
| (22) 出願日 | 平成15年8月11日 (2003.8.11) | | 三菱化学株式会社 |
| | | | 東京都港区芝五丁目33番8号 |
| | | (74) 代理人 | 100103997 |
| | | | 弁理士 長谷川 暁司 |
| | | (72) 発明者 | 瀬戸 孝俊 |
| | | | 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番 |
| | | | 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ |
| | | | 一内 |
| | | (72) 発明者 | 木島 直人 |
| | | | 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番 |
| | | | 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ |
| | | | 一内 |

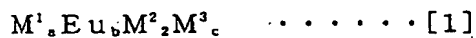
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光装置及び照明装置ならびに画像表示装置

(57) 【要約】

【目的】 350-480nmの光を発生する励起源と蛍光体を組み合わせ、発光強度の高い発光装置を提供する。

【構成】 350-480nmの光を発生する励起源と蛍光体を組み合わせた装置において、一般式 [1] の化学組成を有する結晶相を含有する蛍光体を使用した発光装置。



(但し、M¹は、Eu, Ga, Al, In, Bを除き、Sr, Ba、およびMgを合計で80mol%以上含む、プラス価数の金属元素を表し、M²は、Ga, Al, In, Bからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を表し、かつ、Gaが80mol%以上であり、M³は、S, Se, Te, Oからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を表し、かつ、Sが80mol%以上である。bは、0.08 < b < 1を満足する数であり、aとbは、0.9 ≤ (a + b) ≤ 1.1を満足する数であり、cは、3.6 ≤ c ≤ 4.4を満足する数である。)

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

350-480nmの光を発生する第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第2の発光体とを有する発光装置において、第2の発光体が、一般式[1]の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体を含むことを特徴とする発光装置。

【化1】



10

(但し、M1は、Eu, Ga, Al, In, Bを除き、Sr, Ba、およびMgを合計で80mol%以上含む、プラス価数の金属元素を表し、M2は、Ga, Al, In, Bからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を表し、かつ、Gaが80mol%以上であり、M3は、S, Se, Te, Oからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を表し、かつ、Sが80mol%以上である。bは、 $0.08 < b < 1$ を満足する数であり、aとbは、 $0.9 \leq (a+b) \leq 1.1$ を満足する数であり、cは、 $3.6 \leq c \leq 4.4$ を満足する数である。)

【請求項 2】

M1において、SrとMgの合計又はBaとMgの合計が80mol%以上であることを特徴とする請求項1に記載の発光装置。 20

【請求項 3】

$0.1 < b \leq 0.25$ を満足することを特徴とする請求項1又は2に記載の発光装置。

【請求項 4】

M1を構成する元素の合計モル比に対するMgのモル比の割合が0.8以下であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか一つに記載の発光装置。

【請求項 5】

M2がGaからなることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか一つに記載の発光装置。

【請求項 6】

M3がSからなることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか一つに記載の発光装置。 30

【請求項 7】

M1が、Sr、Ba、およびMgから選ばれる少なくとも一種を表すことを特徴とする請求項1ないし6のいずれか一つに記載の発光装置。

【請求項 8】

a, bが、 $a+b=1$ を満足し、かつ、cが、 $c=4$ を満足することを特徴とする請求項1ないし7のいずれか一つに記載の発光装置。

【請求項 9】

350-415nmの光を発生する第1の発光体を使用することを特徴とする請求項1ないし8のいずれか一つに記載の発光装置。 40

【請求項 10】

第1の発光体がレーザーダイオード又は発光ダイオードであることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか一つに記載の発光装置。

【請求項 11】

第1の発光体がレーザーダイオードであることを特徴とする請求項10に記載の発光装置。

【請求項 12】

第1の発光体がGaN系化合物半導体を使用してなることを特徴とする請求項1ないし11のいずれか一つに記載の発光装置。

【請求項 13】

50

第1の発光体が面発光型GaN系レーザーダイオードであることを特徴とする請求項1ないし12のいずれか一つに記載の発光装置。

【請求項14】

第2の発光体を含む物質群が膜状であり、かつ、面発光型GaN系ダイオードからの光を第2の発光体の膜に対して照射させることを特徴とする請求項1ないし13のいずれか一つに記載の発光装置。

【請求項15】

面発光型GaN系ダイオードである第1の発光体の発光面に、直接第2の発光体を含む膜を接触させた、又は成型した形で可視光を直接発生させることを特徴とする請求項1ないし14のいずれか一つに記載の発光装置。

【請求項16】

第2の発光体の粉をシリコン樹脂、及び／又はエポキシ樹脂に分散させたものに第1の発光体からの光を照射させることを特徴とする請求項1ないし15のいずれか一つに記載の発光装置。

【請求項17】

請求項1ないし16のいずれか一つの発光装置を有する画像表示装置。

【請求項18】

請求項1ないし16のいずれか一つの発光装置を有する照明装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は発光装置に関し、詳しくは、電力源により紫外光から可視光領域の光を発光する第1の発光体と、その紫外光から可視光領域にある光を吸収し長波長の可視光を発する母体化合物が発光中心イオンを含有する蛍光体を有する波長変換材料としての第2の発光体とを組み合わせることにより、使用環境によらず高強度の発光を発生させることのできる発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年に開発された低電圧で発光強度の高い半導体発光素子である窒化ガリウム（GaN）系の発光ダイオード（LED）やレーザーダイオード（LD）等の光源に対し、波長変換材料としての蛍光体を組み合わせた白色発光の発光装置が、消費電力が小さく長寿命であるという特徴を活かして画像表示装置や照明装置の発光源として提案されている。例えば、特開平10-242513号公報において、この窒化物系半導体のLED又はLDチップを使用し、蛍光体としてイットリウム・アルミニウム・ガーネット系を使用することを特徴とする発光装置が示されている。これは、半導体の青色光源と蛍光体の黄色発光を組み合わせることで白色光を発光させているが、この「青色+黄色」の混色による白色光発光法は、高い演色性が決して得られないという原理的な欠点を抱えている。

【0003】

そのため、近年では、LEDやLDからの近紫外光を受け、青色、赤色、緑色にそれぞれ発光する蛍光体を組み合わせたり、青色LEDからの青色光を受け、緑色、赤色にそれぞれ発光する蛍光体を組み合わせたりして、演色性の高い白色光を発光させるための、蛍光体の提案がなされている。例えば、WO00/33389号公報においては、白色や緑色の照明を目的として、青色LEDからの青色光を受け、緑色に発光する蛍光体（Sr, Ca, Ba）（Al, Ga）₂S₄：Eu²⁺等が示されている。しかしながら、本公報には具体的な組成範囲が記載されておらず、さらに、従来の254nm励起蛍光体として良好とされてきた1～5モル%のEuで付活された（Sr, Ca, Ba）（Al, Ga）₂S₄を第2の発光体に用いる蛍光体とし、第1の発光体である青色LEDと組み合わせたような発光装置では、その緑色発光の強度が低いため、白色光としても緑色光としても満足できるものでなく、ディスプレイやバックライト光源、信号機などの発光源としてさらなる改良が求められる。また、特開2002-60747号公報には、白色や緑色の照明を目

10

20

30

40

50

的として、青色LEDからの青色光を受け、緑色又は赤色に発光する蛍光体希土類付活の硫化物が提案されており、Journal of the Electrochemical Society, 150, H57-H60 (2003)には、白色の照明を目的として、青色LEDと5モル%のEuで付活されたSrGa₂S₄を組み合わせた実験例が示されているが、それらではまだ十分な発光強度とはいえず、緑色発光の強度をより向上させることが求められる。

【特許文献1】特開平10-242513号公報

【特許文献2】WO00/33389号公報

【特許文献3】特開2002-60747号公報

【非特許文献1】Journal of the Electrochemical Society, 150, H57-H60 (2003) 10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、前述の従来技術に鑑み、発光強度が高い発光装置を開発すべくなされたものであって、従って、本発明は、製造が容易であると共に、発光強度が高いダブル発光体型発光装置を得ることを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、350-480nmの光を発生する第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第2の発光体とを有する発光装置において、上記第2の発光体として下記特定の化学組成を有する結晶相を含有する蛍光体を用いると、前記蛍光体が350-480nm付近の光の照射を受け、高い強度で可視光の発光を起こす結果、前記目的を達成できることを見出し本発明に到達した。 20

【0006】

即ち、本発明は、350-480nmの光を発生する第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第2の発光体とを有する発光装置において、第2の発光体が、一般式[1]の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体を含有してなることを特徴とする発光装置をその要旨とする。 30

【0007】

【化2】



【0008】

(但し、M¹は、Eu, Ga, Al, In, Bを除き、Sr, Ba、およびMgを合計で80mol%以上含む、プラス価数の金属元素を表し、M²は、Ga, Al, In, Bからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を表し、かつ、Gaが80mol%以上であり、M³は、S, Se, Te, Oからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を表し、かつ、Sが80mol%以上である。bは、0.08<b<1を満足する数であり、aとbは、0.9≤(a+b)≤1.1を満足する数であり、cは、3.6≤c≤4.4を満足する数である。) 40

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、発光強度の高い発光装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明は、350-480nmの光を発生する第1の発光体と蛍光体である第2の発光体を組み合わせた発光装置であり、その第2の発光体が、下記一般式[1]の化学組成を 50

有する結晶相を有する蛍光体を含有してなることを特徴とする。

【0011】

【化3】



【0012】

式【1】中の元素M1は、Eu, Ga, Al, In, Bを除き、Sr、Ba、およびMgを合計で80mol%以上含む、プラス価数の金属元素であるが、発光強度等の面から、SrとMgの合計又はBaとMgの合計が80mol%以上を占めることが好ましく、M1が、Sr、Ba、およびMgから選ばれる少なくとも一種を表すことがより好ましい。また、M1を構成する元素の合計モル比に対するMgのモル比の割合が0.8以下であることが好ましい。更に、SrとMgの合計が80mol%以上である場合には、M1を構成する元素の合計のモル比に対するMgのモル比の割合が0.7以下であることがより好ましい。M1中の金属元素としてMgを含み、第1の発光体からの光が短波長である、特に350-415nmの波長である場合においては、SrよりもBaの方が短波長域に吸収帯があるため、M1の残りの金属元素としては、SrよりもBaを多く用いることが好ましく、中でもM1を構成する元素の合計モル比に対する、Baのモル比の割合が0.2以上、Mgのモル比の割合が0.2以上であって、BaとMgの合計のモル比の割合が0.8以上であることが好ましい。

【0013】

M1中の金属元素としてSr, Ba, Mg以外のプラス価数の金属元素を結晶中に含有させる場合、その金属元素に特に制約はないが、Sr, Ba, Mgと同じ価数、即ち2価の金属元素、例えばMn, Ca, Zn, Snを含有させると、結晶構造を保持しやすいので、好ましい。これら2価の金属元素及び発光中心Eu²⁺の焼成時の固体内拡散によるチオガリウム酸塩の結晶化を助ける意味で、M1中の金属元素として1価、4価、5価、又は6価等の金属元素を少量導入しても良い。発光波長や発光強度を調節する意味で、増感剤となりうるMn等の金属元素を少量置換してよい。

【0014】

式【1】中の元素M2は、Ga, Al, In、及びBからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を表し、かつ、Gaが80mol%以上である。M2がGa、及びAlからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であることが好ましく、M2がGaであることがより好ましい。

【0015】

式【1】中の元素M3は、S, Se, Te、及びOからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を表し、かつ、Sが80mol%以上である。M3がS, Seからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であることが好ましく、M3がSであることがより好ましい。

【0016】

式【1】中のEuのモル比bは、 $0.08 < b < 1$ を満足する数である。発光中心イオンであるEu²⁺の含有量が少なすぎると、発光強度が小さくなる傾向があり、一方、多すぎても濃度消光と呼ばれる現象によりやはり発光強度が減少する傾向があるため、bの下限としては、 $0.1 < b$ であることが好ましく、上限としては、 $b \leq 0.25$ であることが好ましい。

【0017】

前記一般式【1】で表される結晶相M¹_aEu_bM²₂M³_cにおいては、Eu²⁺が置換されるカチオンサイト(M1とEu)、主にGaが占めるカチオンサイト(M2)、主にSが占めるアニオンサイト(M3)の基本的な全モル比はそれぞれ1, 2, 4であるが、カチオン欠損やアニオン欠損が多少生じていても本目的の蛍光性能に大きな影響がない

ので、主にGaが占めるカチオンサイトの全モル比を化学式上で2と固定したときに、Eu²⁺が置換されるサイトの全モル比 $(a+b)$ は、 $0.9 \leq (a+b) \leq 1.1$ の範囲であり、中でも、 $a+b=1$ であることが好ましい。又、主にSが占めるアニオンサイトの全モル比 c は、 $3.6 \leq c \leq 4.4$ の範囲であり、中でも $c=4$ であることが好ましい。更に、 $a+b=1$ であって、かつ $c=4$ であることが好ましい。

【0018】

本発明で使用する蛍光体は、前記一般式[1]に示されるようなM1源、M2源、M3源の化合物、及び、発光中心イオン(Eu)の元素源化合物を下記(A)の混合法により調製した混合物を加熱処理して焼成することにより製造することができる。

(A) ハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉碎機、又は、乳鉢と乳棒等を用いる粉碎と、リボンプレンダー、V型プレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機、又は、乳鉢と乳棒を用いる混合とを合わせた乾式混合法。

なお、上記元素源化合物が硫化物でない場合は、下記(B)の湿式混合法も好ましい。

(B) 粉碎機、又は、乳鉢と乳棒等を用いて、水等を加えてスラリー状態又は溶液状態で、粉碎機、乳鉢と乳棒、又は蒸発皿と攪拌棒等により混合し、噴霧乾燥、加熱乾燥、又は自然乾燥等により乾燥させる湿式混合法。

【0019】

これらの混合法で得た混合物の加熱処理法としては、アルミナや石英製の坩堝やトレイ等の耐熱容器中で、通常600~1400℃、好ましくは700~1300℃の温度で、硫化水素、大気、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の気体の単独或いは混合雰囲気下、10分~24時間、加熱することによりなされる。尚、加熱処理後、必要に応じて、洗浄、乾燥、分級処理等がなされる。

【0020】

尚、前記加熱雰囲気としては、発光中心イオンの元素が発光に寄与するイオン状態(価数)を得るために必要な雰囲気気を選択される。本発明における2価のEu等の場合には、硫化水素、一酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の中性若しくは還元雰囲気下が好ましいが、大気、酸素等の酸化雰囲気下も条件さえ選ばば可能である。

【0021】

M1源、M2源、およびEu源の化合物としては、M1、M2、およびEuの各硫化物、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、砒酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物等が挙げられ、M3源の化合物としては、M3のうちのSに対し、元素M1源、M2源、NH₄等の硫化物、オキシ硫化物、硫化水素、NH₄SH、CS₂、S、(CH₃)₂NCS₂Na等が挙げられ、M3のうちのSeに対し、元素M1源、M2源、NH₄等のセレン化物、セレン化水素、セレン酸、セレン酸アンモニウム、セレン、又、M3のうちのTeに対し、元素M1源、M2源、NH₄等のテルル化物、テルル化水素、テルル酸、テルル酸アンモニウム、テルル、又、M3のうちの酸素に対し、元素M1源、M2源、NH₄等の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等が挙げられ、これらの中から、化学組成、反応性、及び、焼成時におけるNO_x、SO_x等の非発生性等を考慮して選択される。

【0022】

金属元素群M1に対して好ましいとする前記Sr、Ba、及びMgについて、それらのM1源化合物を具体的に例示すれば、Sr源化合物としては、SrS、SrSe、SrTe、SrO、Sr(OH)₂・8H₂O、SrCO₃、Sr(NO₃)₂、SrSO₄、Sr(OCO)₂・H₂O、Sr(OCOCH₃)₂・0.5H₂O、SrCl₂等が、又、Ba源化合物としては、BaS、BaSe、BaTe、BaO、Ba(OH)₂・8H₂O、BaCO₃、Ba(NO₃)₂、BaSO₄、Ba(OCO)₂・2H₂O、Ba(OCOCH₃)₂・BaCl₂等が、又、Mg源化合物としては、MgO、Mg(OH)₂、MgCO₃、Mg(OH)₂・3MgCO₃・3H₂O、Mg(NO₃)₂・6H₂O、MgSO₄、Mg(OCO)₂・2H₂O、Mg(OCOCH₃)₂・4H₂O、MgCl₂等がそれぞれ挙げられる。又、上記の他にM1となりうる金属元素として上述のようにMn等が挙げられるが、そのMn源化合物としては、MnS、MnSe、MnTe、MnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄

4、 MnO 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。

【0023】

更に、発光中心イオンの元素として好ましいとする前記Euについて、その元素源化合物を具体的に例示すれば、 EuS 、 EuSe 、 EuTe 、 Eu_2O_3 、 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Eu}_2(\text{OCO})_6$ 、 EuCl_2 、 EuCl_3 、 EuF_3 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。

【0024】

本発明において、前記蛍光体に光を照射する第1の発光体は、波長350-480nmの光を発生する。好ましくは波長350-480nmの範囲にピーク波長を有する光を発生する発光体を使用する。発光装置とした場合に色調整をしやすいという点では、350nm以上415nm以下の波長の光を発生する発光体を使用することが好ましく、350nm以上415nm以下の範囲にピーク波長を有する光を発生する発光体を使用することがより好ましい。波長350-480nmの光を発生する第1の発光体の具体例としては、発光ダイオード(LED)またはレーザーダイオード(LD)等を挙げることができる。消費電力がより少ない点でレーザーダイオードが好ましい。その中で、GaN系化合物半導体を使用した、GaN系LEDやLDが好ましい。なぜなら、GaN系LEDやLDは、この領域の光を発するSiC系LED等に比し、発光出力や外部量子効率が格段に大きく、前記蛍光体と組み合わせることによって、非常に低電力で非常に明るい発光が得られるからである。例えば、20mAの電流負荷に対し、通常GaN系はSiC系の100倍以上の発光強度を有する。GaN系化合物半導体を使用した場合には、350nm以上415nm以下の近紫外光源の方が、415nmを越え480nm以下の青色光源より強く発光するので特に好ましい。GaN系LEDやLDにおいては、AlXGaYN発光層、GaN発光層、またはInXGaYN発光層を有しているものが好ましい。GaN系LEDにおいては、それらの中でInXGaYN発光層を有するものが発光強度が非常に強いので、特に好ましく、GaN系LDにおいては、InXGaYN層とGaN層の多重量子井戸構造のものが発光強度が非常に強いので、特に好ましい。なお、上記においてX+Yの値は通常0.8~1.2の範囲の値である。GaN系LEDにおいて、これら発光層にZnやSiをドーブしたものとドーバント無しとのものが発光特性を調節する上で好ましいものである。GaN系LEDはこれら発光層、p層、n層、電極、および基板を基本構成要素としたものであり、発光層をn型とp型のAlXGaYN層、GaN層、またはInXGaYN層などでサンドイッチにしたヘテロ構造を有しているものが発光効率が高く、好ましく、さらにヘテロ構造を量子井戸構造にしたものが発光効率がさらに高く、より好ましい。

【0025】

本発明においては、面発光型の発光体、特に面発光型GaN系レーザーダイオードを第1の発光体として使用することは、発光装置全体の発光効率を高めることになるので、特に好ましい。面発光型の発光体とは、膜の面方向に強い発光を有する発光体であり、面発光型GaN系レーザーダイオードにおいては、発光層等の結晶成長を制御し、かつ、反射層等をうまく工夫することにより、発光層の縁方向よりも面方向の発光を強くすることができる。面発光型のものを使用することによって、発光層の縁から発光するタイプに比べ、単位発光量あたりの発光断面積が大きくとれる結果、第2の発光体の蛍光体にその光を照射する場合、同じ光量で照射面積を非常に大きくすることができ、照射効率を良くすることができるので、第2の発光体である蛍光体からより強い発光を得ることができる。

【0026】

第1の発光体として面発光型のものを使用する場合、第2の発光体を膜状とするのが好ましい。その結果、面発光型の発光体からの光は断面積が十分大きいので、第2の発光体をその断面の方向に膜状とすると、第1の発光体からの蛍光体への照射断面積が蛍光体単位量あたり大きくなるので、蛍光体からの発光の強度をより大きくすることができる。

【0027】

また、第1の発光体として面発光型のものを使用し、第2の発光体として膜状のものを

用いる場合、第1の発光体の発光面に、直接膜状の第2の発光体を接触させた形状とするのが好ましい。ここでいう接触とは、第1の発光体と第2の発光体とが空気や気体を介さないでぴたりと接している状態をつくることを言う。その結果、第1の発光体からの光が第2の発光体の膜面で反射されて外にしみ出るという光量損失を避けることができるので、装置全体の発光効率を良くすることができる。

【0028】

本発明の発光装置の一例における第1の発光体と第2の発光体との位置関係を示す模式的斜視図を図1に示す。図1中の1は、前記蛍光体を有する膜状の第2の発光体、2は第1の発光体としての面発光型GaN系LED、3は基板を表す。相互に接触した状態をつくるために、LED2と第2の発光体1とそれぞれ別個にをつくっておいてそれらの面同士を接着剤やその他の手段によって接触させても良いし、LED2の発光面上に第2の発光体を製膜（成型）させても良い。これらの結果、LED2と第2の発光体1とを接触した状態とすることができる。

【0029】

第1の発光体からの光や第2の発光体からの光は通常四方八方に向いているが、第2の発光体の蛍光体の粉を樹脂中に分散させると、光が樹脂の外に出る時にその一部が反射されるので、ある程度光の向きを揃えられる。従って、効率の良い向きに光をある程度誘導できるので、第2の発光体として、前記蛍光体の粉を樹脂中へ分散したものを使用するのが好ましい。また、蛍光体を樹脂中に分散させると、第1の発光体からの光の第2の発光体への全照射面積が大きくなるので、第2の発光体からの発光強度を大きくすることができるという利点も有する。この場合に使用できる樹脂としては、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等各種のものが挙げられるが、蛍光体粉の分散性が良い点で好ましくはシリコン樹脂もしくは、エポキシ樹脂である。第2の発光体の粉を樹脂中に分散させる場合、当該第2の発光体の粉と樹脂の全体に対するその粉の重量比は、通常10～95%、好ましくは20～90%、さらに好ましくは30～80%である。蛍光体が多すぎると粉の凝集により発光効率が低下することがあり、少なすぎると今度は樹脂による光の吸収や散乱のため発光効率が低下することがある。

【0030】

本発明の発光装置は、波長変換材料としての前記蛍光体と、350～480nmの光を発生する発光素子とから構成されてなり、前記蛍光体が発光素子の発する350～480nmの光を吸収して、使用環境によらず演色性が良く、かつ、高強度の可視光を発生させることのできる発光装置であり、バックライト光源、信号機などの発光源、又、カラー液晶ディスプレイ等の画像表示装置や面発光等の照明装置等の光源に適している。

【0031】

本発明の発光装置を図面に基づいて説明すると、図2は、第1の発光体（350～480nm発光体）と第2の発光体とを有する発光装置の一実施例を示す模式的断面図であり、4は発光装置、5はマウントリード、6はインナーリード、7は第1の発光体（350～480nmの発光体）、8は第2の発光体としての蛍光体含有樹脂部、9は導電性ワイヤー、10はモールド部材である。

【0032】

本発明の一例である発光装置は、図2に示されるように、一般的な砲弾型の形態をなし、マウントリード5の上部カップ内には、GaN系発光ダイオード等からなる第1の発光体（350～480nm発光体）7が、その上に、蛍光体をシリコン樹脂、エポキシ樹脂やアクリル樹脂等のバインダーに混合、分散させ、カップ内に流し込むことにより第2の発光体として形成された蛍光体含有樹脂部8で被覆されることにより固定されている。一方、第1の発光体7とマウントリード5、及び第1の発光体7とインナーリード6は、それぞれ導電性ワイヤー9で導通されており、これら全体がエポキシ樹脂等によるモールド部材10で被覆、保護されてなる。

【0033】

10

20

30

40

50

又、この発光素子1を組み込んだ面発光照明装置11は、図3に示されるように、内面を白色の平滑面等の光不透過性とした方形の保持ケース12の底面に、多数の発光装置13を、その外側に発光装置13の駆動のための電源及び回路等（図示せず。）を設けて配置し、保持ケース12の蓋部に相当する箇所、乳白色としたアクリル板等の拡散板14を発光の均一化のために固定してなる。

【0034】

そして、面発光照明装置11を駆動して、発光素子13の第1の発光体に電圧を印加することにより350-480nmの光を発光させ、その発光の一部を、第2の発光体としての蛍光体含有樹脂部における前記蛍光体が吸収し、可視光を発光し、一方、蛍光体に吸収されなかった青色光等との混色により演色性の高い発光が得られ、この光が拡散板14を透過して、図面上方に出射され、保持ケース12の拡散板14面内において均一な明るさの照明光が得られることとなる。

【0035】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0036】

Ga₂S₃; 6.391g、SrS; 2.759g、およびEuF₃; 0.850gをメノウ乳鉢上で粉碎、混合して得られた混合物をアルミナ製坩堝中でアルゴンガス流下1000℃で8時間加熱することにより焼成し、引き続いて、粉碎による粒径制御を施すことにより青色発光の蛍光体Sr_{0.85}Eu_{0.15}Ga₂S₄を製造した。GaN系青色発光ダイオードおよびGaN系近紫外光発光ダイオードの主波長である465nmと400nmでこの蛍光体を励起させ、それぞれ発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長及び、比較例1で得られた蛍光体を465nmと400nmで励起させたときの発光強度をそれぞれ100とした場合の、発光ピーク波長における発光強度（以下、相対発光強度という）を示す。

【実施例2】

【0037】

仕込み原料を、Ga₂S₃; 6.704g、SrS; 2.171g、MgS; 0.341g、およびEuF₃; 0.893gと変えた以外は、実施例1と同様にして蛍光体Sr_{0.6}375Mg_{0.2125}Eu_{0.15}Ga₂S₄を製造した。GaN系青色発光ダイオードおよびGaN系近紫外光発光ダイオードの主波長である465nmと400nmでこの蛍光体を励起させ、それぞれ発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長及びその相対発光強度を示す。

【実施例3】

【0038】

仕込み原料を、Ga₂S₃; 6.314g、SrS; 2.566g、およびEuF₃; 1.12gと変えた以外は、実施例1と同様にして蛍光体Sr_{0.8}Eu_{0.2}Ga₂S₄を製造した。GaN系青色発光ダイオードおよびGaN系近紫外光発光ダイオードの主波長である465nmと400nmでこの蛍光体を励起させ、それぞれ発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長及びその相対発光強度を示す。

【実施例4】

【0039】

仕込み原料を、Ga₂S₃; 6.469g、SrS; 2.957g、およびEuF₃; 0.574gと変えた以外は、実施例1と同様にして蛍光体Sr_{0.9}Eu_{0.1}Ga₂S₄を製造した。GaN系青色発光ダイオードおよびGaN系近紫外光発光ダイオードの主波長である465nmと400nmでこの蛍光体を励起させ、それぞれ発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長及びその相対発光強度を示す。

【実施例5】

【0040】

仕込み原料を、 Ga_2S_3 ; 6. 24 g、 SrS ; 2. 377 g、および EuF_3 ; 1. 383 gと変えた以外は、実施例1と同様にして蛍光体 $\text{Sr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Ga}_2\text{S}_4$ を製造した。 GaN 系青色発光ダイオードおよび GaN 系近紫外光発光ダイオードの主波長である465 nmと400 nmでこの蛍光体を励起させ、それぞれ発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長及びその相対発光強度を示す。

【実施例6】

【0041】

仕込み原料を、 Ga_2S_3 ; 6. 561 g、 BaS ; 2. 006 g、 MgS ; 0. 668 g、および EuF_3 ; 0. 874 gと変えた以外は、実施例1と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{0.4}25\text{Mg}_{0.425}\text{Eu}_{0.15}\text{Ga}_2\text{S}_4$ を製造した。 GaN 系青色発光ダイオードおよび GaN 系近紫外光発光ダイオードの主波長である465 nmと400 nmでこの蛍光体を励起させ、それぞれ発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長及びその相対発光強度を示す。

【実施例7】

【0042】

仕込み原料を、 Ga_2S_3 ; 6. 971 g、 SrS ; 1. 505 g、 MgS ; 0. 709 g、および EuF_3 ; 0. 928 gと変えた以外は、実施例1と同様にして蛍光体 $\text{Sr}_{0.4}25\text{Mg}_{0.425}\text{Eu}_{0.15}\text{Ga}_2\text{S}_4$ を製造した。 GaN 系青色発光ダイオードおよび GaN 系近紫外光発光ダイオードの主波長である465 nmと400 nmでこの蛍光体を励起させ、それぞれ発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長及びその相対発光強度を示す。

【実施例8】

【0043】

仕込み原料を、 Ga_2S_3 ; 7. 26 g、 SrS ; 0. 784 g、 MgS ; 1. 108 g、および EuF_3 ; 0. 967 gと変えた以外は、実施例1と同様にして蛍光体 $\text{Sr}_{0.212}5\text{Mg}_{0.6375}\text{Eu}_{0.15}\text{Ga}_2\text{S}_4$ を製造した。 GaN 系青色発光ダイオードおよび GaN 系近紫外光発光ダイオードの主波長である465 nmと400 nmでこの蛍光体を励起させ、それぞれ発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長及びその相対発光強度を示した。

(比較例1)

仕込み原料を、 Ga_2S_3 ; 6. 582 g、 SrS ; 3. 176 g、および EuF_3 ; 0. 292 gと変えた以外は、実施例1と同様にして製造することにより、 $\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Ga}_2\text{S}_4$ を得た。 GaN 系青色発光ダイオードおよび GaN 系近紫外光発光ダイオードの主波長である465 nmと400 nmでこの蛍光体を励起させ、それぞれ発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長及びその発光強度(それぞれ100とし、これらを基準とする)を示す。465 nm、400 nm励起による実施例1の蛍光体の発光強度が、比較例1の蛍光体の発光強度に対して、それぞれ1. 4倍、1. 3倍となっていることがわかる。

(比較例2)

仕込み原料を、 Ga_2S_3 ; 6. 582 g、 BaS ; 4. 685 g、および EuF_3 ; 0. 058 gと変えた以外は、実施例1と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Ga}_2\text{S}_4$ を製造した。 GaN 系青色発光ダイオードおよび GaN 系近紫外光発光ダイオードの主波長である465 nmと400 nmでこの蛍光体を励起させ、それぞれ発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長及びその相対発光強度を示した。400 nm励起による実施例1の蛍光体の発光強度が比較例2の蛍光体の発光強度に対して、2. 3倍となっていることがわかる。

【0044】

10

20

30

40

【表 1】

表-1

| 実施例又は比較例 | 蛍光体の化学組成 | 465nm励起 | | 400nm励起 | |
|----------|---|------------|--------|------------|--------|
| | | 発光波長 nm | 相対発光強度 | 発光波長 nm | 相対発光強度 |
| 実施例1 | $\text{Sr}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{Ga}_2\text{S}_4$ | 538 | 144 | 538 | 126 |
| 実施例2 | $\text{Sr}_{0.6375}\text{Mg}_{0.2125}\text{Eu}_{0.15}\text{Ga}_2\text{S}_4$ | 538 | 148 | 539 | 122 |
| 実施例3 | $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Ga}_2\text{S}_4$ | 539 | 137 | 538 | 113 |
| 実施例4 | $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ga}_2\text{S}_4$ | 536 | 109 | 537 | 105 |
| 実施例5 | $\text{Sr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Ga}_2\text{S}_4$ | 539 | 124 | 540 | 102 |
| 実施例6 | $\text{Ba}_{0.425}\text{Mg}_{0.425}\text{Eu}_{0.15}\text{Ga}_2\text{S}_4$ | 536 | 124 | 534 | 109 |
| 実施例7 | $\text{Sr}_{0.425}\text{Mg}_{0.425}\text{Eu}_{0.15}\text{Ga}_2\text{S}_4$ | 538 | 137 | 537 | 98 |
| 実施例8 | $\text{Sr}_{0.2125}\text{Mg}_{0.6375}\text{Eu}_{0.15}\text{Ga}_2\text{S}_4$ | 539 | 106 | 540 | 61 |
| 比較例1 | $\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Ga}_2\text{S}_4$ | 537 | 100 | 534 | 100 |
| 比較例2 | $\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Ga}_2\text{S}_4$ | — | 0 | 501 | 55 |

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】面発光型GaN系ダイオードに膜状蛍光体を接触又は成型させた発光装置の一例を示す図。

【図2】本発明中の蛍光体と、第1の発光体（350～480nm発光体）とから構成される発光装置の一実施例を示す模式的断面図である。

【図3】本発明の面発光照明装置の一例を示す模式的断面図。

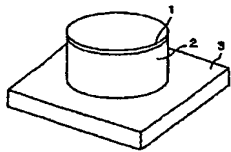
【符号の説明】

【0046】

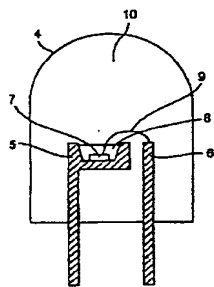
- 1；第2の発光体
- 2；面発光型GaN系LD
- 3；基板
- 4；発光装置
- 5；マウントリード
- 6；インナーリード
- 7；第1の発光体（350～480nmの発光体）
- 8；本発明中の蛍光体を含有させた樹脂部
- 9；導電性ワイヤー
- 10；モールド部材

- 1 1 ; 発光素子を組み込んだ面発光照明装置
- 1 2 ; 保持ケース
- 1 3 ; 発光装置
- 1 4 ; 拡散板

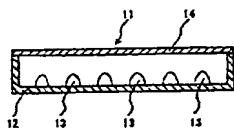
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

C 0 9 K 11/64

C 0 9 K 11/88

H 0 1 S 5/022

F I

C 0 9 K 11/64 C Q F

C 0 9 K 11/88

H 0 1 S 5/022

テーマコード (参考)

F ターム (参考) 4H001 CA02 CA04 CA05 XA05 XA07 XA08 XA12 XA13 XA16 XA31
XA34 XA38 XA49 XA52 XA56 YA63
5F041 AA03 CA12 CA40 DA07 DA12 DA18 DA44 DA58 DB01 FF01
FF11
5F073 AB17 AB25 BA09 CA01 EA15 FA30